

ONE-PACK BASED FLEXIBLE EPOXY RESIN COMPOSITION

Número de patente: JP63273629
Fecha de publicación: 1988-11-10
Inventor(es): YANAGISAWA SEIICHI; others: 01
Solicitante(s): YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
Número de publicación: JP63273629
Número de solicitud: JP19870108638 19870501
Número(s) de prioridad:
Clasificación CIP: C08G59/50 ; C08G59/40 ; C08L63/00
Clasificación CE:
Equivalentes: JP2046265C, JP7078110B

Resumen

PURPOSE: To obtain the titled composition, containing an epoxy resin, specific ketimine, modified silicone resin, catalyst for the above-mentioned resin and silane compound, having excellent operability and storage stability and capable of providing cured products having improved flexibility and adhesive properties.

CONSTITUTION: The aimed composition containing (A) an epoxy resin, (B) a ketimine expressed by formula I (R1-R4 are H, 1-6C alkyl or phenyl; X is 2-6C alkylene or 6-12C nonadjacent arylene), (C) a modified silicone resin consisting of a polyether polymer having preferably hydrolyzable silicon terminal groups expressed by formula II (RI is 1-12C monofunctional hydrocarbon; RII is 1-6C monofunctional hydrocarbon; n is an integer of 0-2), (D) a catalyst for the component (C) and (E) a silane compound.

Datos proporcionados por la base de datos de **esp@cenet test - I2**

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-273629

⑫ Int.Cl.

C 08 G 59/50
59/40
C 08 L 63/00

識別記号

NJA
NKB

厅内整理番号

6609-4J
6609-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 一液系可撓性エポキシ樹脂組成物

⑮ 特願 昭62-108638

⑯ 出願 昭62(1987)5月1日

⑰ 発明者 柳沢 誠一 神奈川県中郡大磯町国府新宿742

⑱ 発明者 新憲明 神奈川県平塚市徳延490-48

⑲ 出願人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号

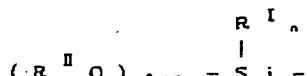
⑳ 代理人 弁理士 渡辺 望穂 外1名

明細書

1. 発明の名称

一液系可撓性エポキシ樹脂組成物

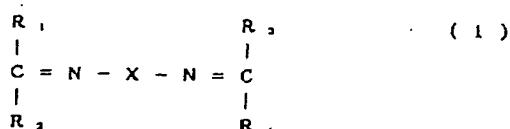
一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

(2) 前記変性シリコーン樹脂が、
一般式

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂、

下記式(1)で示されるケチミン

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非隣位アリーレン基を示す)、
変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒およびシラン化合物を含むことを特徴とする(式中、 R^I は炭素数1～12の1価の炭化水素基、 R^{II} は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)

で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

(3) 前記変性シリコーン樹脂が、前記エポキシ樹脂100重量部に対して10～500重量部含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

(4) 前記シラン化合物が、アミノアルキルア

成とする一液系のエポキシ樹脂組成物に関する。

II 従来技術

従来エポキシ樹脂はその優れた諸特性の為に接着剤、シール材、塗料、注型品、合板材料等の広範な分野に実用されているが硬化物は本質的に可燃性に劣るという欠点があった。

この欠点を改良する為にエポキシ樹脂と液状クロロブレン重合体とを組み合わせること（特公昭61-36774号公報）等がある。

しかしこれらの系は接着性が悪くまた2液タイプの作業性も悪いという問題点を有していた。

III 発明の目的

本発明は上記の従来技術に伴なう問題点を解決しようとするものであって、本発明の目的は、硬化後のエポキシ樹脂が可燃性、接着性にすぐれた一液系エポキシ樹脂組成物であって、作業性、貯蔵安定性にもすぐれたものを提供す

3. 発明の詳細な説明

I 技術分野

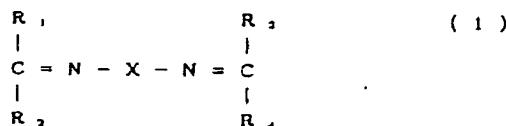
本発明は、一液系のエポキシ樹脂組成物に関する、より詳しくは貯蔵安定性および硬化物の可燃性、接着性に優れた、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒およびシラン化合物を含有することを特

ることにある。

IV 発明の構成

本発明者は硬化後のエポキシ樹脂が可燃性および接着性にすぐれたものとなるよう一液系エポキシ樹脂組成物について観察研究した結果、エポキシ樹脂にケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒およびシラン化合物を分散させた一液系エポキシ樹脂組成物が水分により硬化してすぐれた可燃性をもつエポキシ樹脂となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、エポキシ樹脂、下記式(1)で示されるケチミン

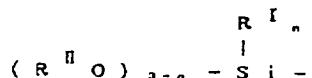


(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル

基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非開位アリーレン基を示す)、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒およびシラン化合物を含むことを特徴とする一液系可燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

上記発明においては、前記変性シリコーン樹脂が

一般式



(式中、R^Iは炭素数1～12の1価の炭化水素基、R^{II}は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)

で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体であることが好ましい。

変性シリコーン樹脂が、前記エポキシ樹脂100重量部に対して10～500重量部含ま

れていることが好ましい。

シラン化合物が、アミノアルキルアルコキシシラン、エポキシアルキルアルコキシシラン、メルカブトアルキルアルコキシシランまたはこれらの共重合体であって、分子量が200以下のアルコキシシラン誘導体であることが好ましい。

前記シラン化合物が、前記エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～50重量部含まれることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に含有されるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等とエピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や、これらを水添化したエポキシ樹脂、グリジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変

遷安定性を高めるとともに、使用時の硬化性を良好なものとする。

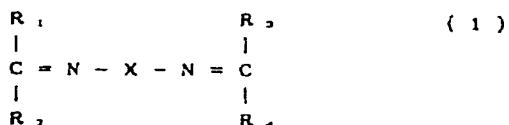
このようなケチミンとしては、1,2-エチレンビス(イソベンチリデンイミン)、1,2-ヘキシレンビス(イソベンチリデンイミン)、1,2-プロピレンビス(イソベンチリデンイミン)、P,P'-ビフェニレンビス(イソベンチリデンイミン)、1,2-エチレンビス(イソプロピリデンイミン)、1,3-プロピレンビス(イソプロピリデンイミン)、P-フェニレンビス(イソベンチリデンイミン)等が例示される。

ケチミンの使用量は、一液系エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性の必要性の程度にもよるが、一般には、エポキシ樹脂100重量部に対して1～60重量部、好ましくは10～30重量部とする。1重量部未満では硬化速度が遅くなるので好ましくなく、一方、60重量部を超えると貯蔵時にエポキシ樹脂が硬化しやすくなり、貯蔵安定性が低下するので好ましくない。

性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいは、NBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられるが、これらに限定されるものではない。

本発明に含有されるケチミンとは、

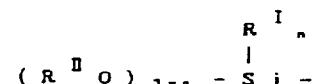
下記式(1)で示されるケチミン



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非陥位アリーレン基を示す)をいう。

ケチミンは水分のない状態では安定に存在するが、水分により第一級アミンになるので、エポキシ樹脂の硬化剤として機能する。このことは、本発明の一液系エポキシ樹脂組成物の貯

遷安定性を高めるとともに、使用時の硬化性を良好なものとする。



(式中、R^Iは炭素数1～12の1価の炭化水素基、R^{II}は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)

で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体をいう。

より具体的には、ポリ(メチルジメトキシシリルエチルエーテル)等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル重合体は一種類のみを使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。このような変性シリコーン樹脂を使用することは可燃性付与のため重要である。

このような変性シリコーン樹脂は、一液系エポキシ樹脂組成物の使用時には、変性シリコーン樹脂用触媒の存在で、空気中の水分により硬

化する。

変性シリコーン樹脂の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～200重量部とする。

500重量部を超えると接着性が悪くなるので好ましくなく、一方、10重量部未満だと硬化したエポキシ樹脂の可燃性が悪くなるので好ましくない。

本発明に含有される変性シリコーン樹脂用触媒とは、上記の変性シリコーン樹脂を硬化させる触媒であって、より具体的にはジブチル錫オキサイド等のスズ化合物、オクチル酸鈴等の如きカルボン酸の金属塩、シブチルアミン-2-エチルヘキソエートの如きアミン塩等が使用される。

変性シリコーン樹脂用触媒の使用量は、変性シリコーン樹脂100重量部に対して0.1～1.0重量部とする。

本発明に含有されるシラン化合物とは、アミノアルキルアルコキシラン、エポキシアルキ

応してしまうので変性シリコーン樹脂が硬化にくくなるとともに、ケチミンが第一級アミンとなってエポキシ樹脂の硬化剤として機能すること妨げる。これにより一液系エポキシ樹脂組成物の硬化性が悪くなるので好ましくない。

本発明の一液系可燃性エポキシ樹脂組成物は、上記のエポキシ樹脂ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、シラン化合物の他に脱水剤が添加されることが好ましい。脱水剤は本発明のエポキシ樹脂組成物の未使用時にケチミンあるには変性シリコーン樹脂やシラン化合物が水と反応してエポキシ樹脂あるいはシリコーン樹脂が硬化することを抑制し、一液系エポキシ樹脂組成物の保存性を良くするために使用される。

脱水剤としてはビニルトリメトキシシラン、オルソギ酸エチル等がエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～1.0重量部使用される。

本発明は、さらに必要に応じて酸化チタン等の老化防止剤、カーボン等の顔料、炭酸カルシ

ルアルコキシシラン、メルカプトアルキルアルコキシシランまたはこれらの共重合体であるアルコキシシラン誘導体をいう。より具体的には、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシランとビニルトリメトキシシランとの反応生成物、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシランとポリサルファイドポリマーとの反応生成物等が例示され、市販のものが使用できる。

これらのシラン化合物の分子量は2000以下であることが好ましい。分子量が2000を超えると接着性が悪くなるので好ましくない。

これらのシラン化合物の使用量は、一般に、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～10重量部とする。

0.1重量部未満である接着性が悪くなるので好ましくなく、一方、50重量部を超えると使用する際に、周囲の水分がシラン化合物と反

応してしまって変性シリコーン樹脂が硬化しにくくなるとともに、ケチミンが第一級アミンとなってエポキシ樹脂の硬化剤として機能すること妨げる。これにより一液系エポキシ樹脂組成物の硬化性が悪くなるので好ましくない。

本発明の一液系可燃性エポキシ樹脂組成物は、上記のエポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、シラン化合物および脱水剤等添加剤を常法により混合して製造され、密封容器に保存される。

このようにして製造された一液系可燃性エポキシ樹脂組成物は、プライマーの存在なしで、ガラス、プラスチック、金属、コンクリート、またはこれらの塗装面の接着に供される。

V 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

(i) 一液系可燃性エポキシ樹脂組成物の製造

予め、エビビス型エポキシ樹脂（住友化学工業型、商品名E-LA128）100重量部、変性シリコーン樹脂としてボリ（メチルジメトキシシリルエチルエーテル（鐘淵化学工業製、商品名MSP20A）50重量部、炭酸カルシウム80重量部および酸化チタン10重量部を、高粘度用混合攪拌機を使用して常温で減圧（20Torr以下）搅拌し、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（信越化学工業性、商品名KBM1003）0.5重量部およびシラン化合物としてアミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、商品名A1100）2重量部を添加、減圧搅拌し、またケチミンとして（油化シェルエポキシ製、商品名H-3）20重量部、および変性シリコーン樹脂用触媒としてジブチル錫オキサイドのタル酸ジオクチル溶液（三共有機合成製、商品名N0918）0.5重量部を同様に添加、減圧搅拌して本発明の一液系可挠性エポキシ樹脂組成物を製造した。

対してショアD硬度を測定した。

接着性：上記組成物をガラス等試験片に塗布量が10mm×100mm×3mmになるように均一に塗布し、20°C 60%RHで7日間放置した後、手はくりにて評価した。評価方法は次のようにした。
 ○—凝集破壊が生じたもの
 ×—界面破壊が生じたもの

結果を第1表に示す。

(実施例2、3および比較例1、2)

配合割合を第1表に示すようにした以外は実施例1と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を第1表にあわせて示す。

第1表から、変性シリコーン樹脂の含有量が低下するとともに硬化物の硬度が高くなり、

(iii) 評価

上記の一液系可挠性エポキシ樹脂組成物に対して、以下の事項について評価した。

タック

フリータイム：20°C 60%RHの雰囲気中に上記の組成物を放置し、その組成物の表面が硬化する時間を測定した。

貯蔵安定性

：上記の組成物をカートリッジに密閉充填して50°Cの雰囲気中に5日放置した後、その組成物の状態を観察した。

評価方法は次のようにした。

○—変化なし

△—増粘

硬度

：上記組成物を20°C 60%RHの雰囲気中に7日間放置して硬化させた硬化物に

変性シリコーン樹脂が含まれない場合（比較例1）には特に硬度が高くなっている、可挠性に劣るものとなることがわかる。

一方、変性シリコーン樹脂が含まれていてもエポキシ樹脂が含まれない場合（比較例2）には、接着性が十分でないことがわかる。

(実施例4～7および比較例3)

シラン化合物の配合割合を第2表に示すようにした以外は実施例2と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を第2表にあわせて示す。

なお、便宜上実施例2の結果もあわせて第2表に示す。

第2表からシラン化合物が含まれない場合には、接着性が十分でないことがわかる。

(実施例8、9および比較例4)

ケチミンの配合割合を第3表に示すようにした以外は実施例2と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれらの評価を行

なった。

結果を第3表にあわせて示す。

なお、便宜上実施例2の結果をあわせて第3表に示す。

第3表により、貯蔵安定性はケチミンの配合量により所望のものとすることができること、およびケチミン以外のエポキシ樹脂硬化剤を使用した場合では貯蔵安定性が十分でないことがわかる。

第 1 表

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
組成物	エポキシ樹脂	100	100	100	100	--
	変性シリコーン樹脂	--	50	100	200	100
	炭酸カルシウム	45	80	115	185	70
	酸化チタン	10	10	10	10	10
	ビニルトリメトキシシラン	--	0.5	1	2	1
	シラン化合物-1	2	2	2	2	2
	変性シリコーン樹脂用触媒	--	0.5	1	2	1
	ケチミン	20	20	20	20	20
評価	タックフリータイム	1日以上	60~90分	60~90分	60~90分	60~90分
	貯蔵安定性	x	○	○	○	○
	硬度(ショアD)	80	40	30	18	5
	接着性	ガラス	○	○	○	○
	アルミ	○	○	○	○	○
	ポリカーボネート	○	○	○	○	x
	アクリル塗装鋼板	○	○	○	○	x
	モルタル	○	○	○	○	x

第 2 表

		比較例 3	実施例 4	実施例 2	実施例 5	実施例 6	実施例 7
組成物	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂	100	100	100	100	100	100
	炭酸カルシウム	115	115	115	115	115	115
	酸化チタン	10	10	10	10	10	10
	ビニルトリメトキシシラン	1	1	1	1	1	1
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1	1	1
	ケチミン	20	20	20	20	20	20
評価性質	シラン化合物-1	--	1	2	5	--	--
	シラン化合物-2	--	--	--	--	2	--
	シラン化合物-3	--	--	--	--	--	2
	タックフリータイム	60~90分	60~90分	60~90分	60~90分	60~90分	60~90分
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○
	硬度(ショアD)	30	30	30	30	30	30
	接着性	x	○	○	○	○	○
接着性	アルミ	x	○	○	○	○	○
	ポリカーボネート	x	○	○	○	○	○
	アクリル塗装鋼板	x	○	○	○	○	○
	モルタル	○	○	○	○	○	○

注) シラン化合物-1--アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカ一製、商品名A1100)

シラン化合物-2--シラン化合物1とビニルトリメトキシシラン(日本ユニカ一製、商品名A171)との
1モル/1モル反応シラン化合物-3--アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカ一製、商品名A187)
とポリサルファイド(東レチオコール製、商品名LP-3)との2モル/1モル反応物

第 3 表

		実施例 8	実施例 2	実施例 9	比較例 4
組成物	エポキシ樹脂	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂	100	100	100	100
	炭酸カルシウム	115	115	115	115
	酸化チタン	10	10	10	10
	ビニルトリメトキシシラン	1	1	1	1
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1
	ケチミン	10	20	50	* 5
評価性質	シラン化合物-1	2	2	2	2
	タックフリータイム	60~90分	60~90分	60~90分	--
	貯蔵安定性	○	○	△	×
	硬度(ショアD)	29	30	32	--
	接着性	○	○	○	--
	アルミ	○	○	○	--
	ポリカーボネート	○	○	○	--
接着性	アクリル塗装鋼板	○	○	○	--
	モルタル	○	○	○	--

* トリエチレンテトラミン

VI 発明の効果

本発明によれば、硬化後のエポキシ樹脂の可機性および接着性が優れかつ組成物の貯蔵安定性にも優れた一液系のエポキシ樹脂組成物が提供される。

本発明の可機性エポキシ樹脂組成物はプライマーなしでガラス、プラスチック、金属、塗装物、コンクリート等の接着を可能にし、それらの耐熱性、耐候性も優れたものとすることができる。、

特許出願人 横浜ゴム株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望 杉

同 弁理士 石井 防 一

